

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-048838

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl. C08L 23/20
C08K 5/20

(21)Application number : 07-158473

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1995

(72)Inventor : YOSHIMURA MASAFUMI
IKEDA NAOKI
MIZOGUCHI KAZUAKI
KITAGAWA HIROSHI

(30)Priority

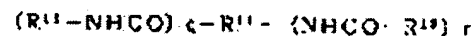
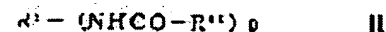
Priority number : 06120011 Priority date : 01.06.1994 Priority country : JP

(54) POLYBUTENE-1 RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, promoted in crystal transformation, having good moldability, and useful as a resin material for pipes, films, bottles, etc., by blending an amide compound having a specific structure with a polybutene-1 resin.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a polybutene-1 resin and (B) one or more kinds of amide compound selected from (i) polycarboxylic amide compounds of formula I (R1 is a 2-30C aliphatic polycarboxylic acid residue, an alicyclic polycarboxylic acid residue, etc.; R2 is a 1-18C alkyl, an alkenyl, etc.; (k) is an integer of 2-6), (ii) polyamine-based compounds of formula II [R9 is a 3-25C alicyclic polyamine residue or an aromatic polyamine residue (except xylylene diamine residue); R10 is the same as R2; (p) is an integer of 2-6] and (iii) polyamino acid-based amide compounds of formula III [R11 is a 1-25C aliphatic amino acid residue, an alicyclic amino acid residue, etc.; R12 and R13 are each the same as R2; (q) and (r) are each integer of 1 to 5, provided that 6≥(q+r)≥2].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3567533

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48838

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/20	KEW			
C 0 8 K 5/20				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-158473	(71) 出願人	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成7年(1995)5月31日	(72) 発明者	吉村 雅史 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-120011	(72) 発明者	池田 直紀 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)6月1日	(72) 発明者	溝口 和昭 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブテン-1 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 成形加工性の問題点を解消し、正方晶から六方晶への結晶転移の速度が大きく、更には成形直後の六方晶の生成量の多い新規有用なポリブテン-1 樹脂組成物を提案する。

【構成】 ポリブテン-1 樹脂、並びにポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物及びポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有する。

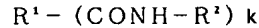
1

2

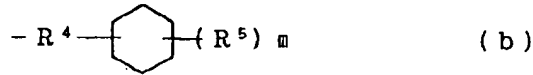
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブテン-1樹脂、並びに一般式

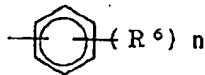
(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式



〔式中、 R^1 は炭素数2～30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式a、式b、式c又は式dで表される基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は同一又は異なって、炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 ※



【化3】

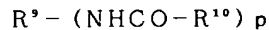
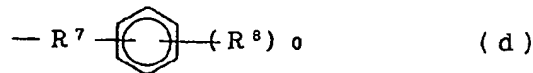


(c)

★【化4】

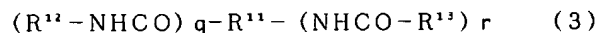
20

★



(2)

〔式中、 R^9 は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く。)を表す。 R^{10} は☆



〔式中、 R^{11} は炭素数1～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。 R^{12} 、 R^{13} は夫々一般式(1)の R^2 と同義であって、同一又は異なっているいてもよい。 q 、 r は夫々1～5の整数を示す。但し、 $6 \geq q+r \geq 2$ である。〕

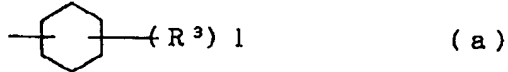
【請求項2】 アミド系化合物が、p-フェニレン二酢酸ジアニリド、p-フェニレン二酢酸ジシクロヘキシルアミド、トリカルバリル酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)、アジピン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)、ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、ブタンテトラカルボン酸テトラベンジルアミド、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリベンジルアミド、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、N、N'-ジベンゾイル-1,4-ジアミノシクロヘキサン、N、N'-ジシクロヘキサジカルボニル-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジベンゾイル-1,5-ジアミノナフタレンよりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物であ

*式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とするポリブテン-1樹脂組成物。

(1)

※ R^4 、 R^5 は同一又は異なって、炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 k は2～6の整数を示す。 l 、 n は夫々1～5の整数を示す。 m 、 o は夫々0～5の整数を示す。]

【化1】



【化2】

☆一般式(1)の R^1 と同義である。 p は2～6の整数を示す。]

る請求項1に記載のポリブテン-1樹脂組成物。

【請求項3】 ポリブテン-1樹脂100重量部に対し、アミド系化合物を0.001～10重量部含有してなる請求項1又は請求項2に記載のポリブテン-1樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリブテン-1樹脂組成物に関し、詳しくはポリブテン-1樹脂特有の結晶状態転移が促進されたポリブテン-1樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブテン-1樹脂は、耐クリープ性、耐ストレスクラッキング性、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性等が優れ、更に柔軟性を有していることから、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂と共に積極的に用途開発が進められている。

【0003】ポリブテン-1樹脂は、上記の優れた特性を利用し、広範囲の応用分野が考えられる有用な樹脂である。具体的には、押出成形により各種パイプやフィラ

メント及びフィルムに、射出成形によりカップやコンテナ類に、ブロー成形により各種ボトル類に成形される。

【0004】しかし、ポリブテン-1樹脂には数種の結晶変態があり、熔融状態から融点以下に冷却されたとき、初めに不安定な正方晶（以下「F-I I」と略記する。）が生成し、続いて時間経過とともに六方晶（以下「F-I」と略記する。）へゆっくりと固相転移する。この場合、F-I I生成には大きな過冷度が存在する。しかも、F-I IからF-Iへの転移速度は小さく、完了するには長時間を必要とする。一方、産業上有用な所期の良好な性質を有している結晶変態はF-Iである。

【0005】このようなポリブテン-1樹脂特有の結晶化挙動は、成形加工時において様々な問題を有している。例えば、押出成形の場合、パイプを成形した後、長時間室温に静置する必要がある、射出成形の場合、分子の配向が生じ易いため強度に異方性が生じたり、室温放置後の収縮が1~2%発生して成形物の変形を招く場合がある。

【0006】これまで、上記結晶転移を促進する方法については種々検討されており、具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン、ステアリン酸、1-ナフタレンアセトアミド、N, N'-エチレンビスステアロアミド、ソルビトール誘導体等を添加する方法、有機溶剤への浸漬法、圧縮や引張り等の外的応力を与える方法等が挙げられる。しかしながら、上記添加剤を配合する方法では、その添加量が比較的多く、物性低下を招きやすく、又はその効果が充分でない。溶剤法は、特殊な装置等が*



〔式中、R¹は炭素数2~30の飽和或いは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。R²は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3~12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式a、式b、式c又は式dで表される基を表す。R³、R⁴、R⁵、R⁶は同一又は異なって、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。R⁴、R⁵は同一又は異なって、炭素数1~4の直鎖状或※

*必要であったり、処理後の溶剤の乾燥及び回収が必要なため実用的でない。更に外的応力を与える方法は、やや複雑な形状物に対しては対応ができない。

【0007】成形直後におけるF-I生成量を増加させることは、結晶転移が完了するまでの時間を短縮させ、成形品の収縮を抑制し、変形を防止する等の目的に有効と考えられるが、その方法に関する提案はほとんどみられない。

【0008】

- 10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の成形加工性の問題点を解消し、F-I IからF-Iへの結晶転移の速度が大きく、更には成形直後のF-I生成量の多い新規有用なポリブテン-1樹脂組成物を提案することを目的とする。

【0009】

- 20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリブテン-1樹脂に対し、特定の構造を有するアミド化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明に係るポリブテン-1樹脂組成物は、ポリブテン-1樹脂、並びに一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれた1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とする。

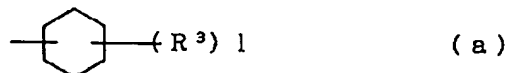
【0011】

(1)

※いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。kは2~6の整数を示す。l、nは夫々1~5の整数を示す。m、oは夫々0~5の整数を示す。]

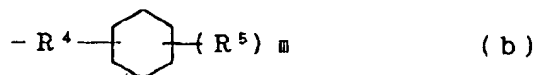
【0012】

〔化5〕



【0013】

- 40 【化6】



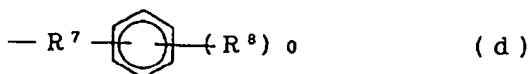
【0014】

〔化7〕



【0015】

〔化8〕



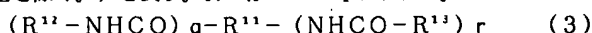
【0016】



【式中、 R^9 は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基（但し、キシリレンジアミン残基を除く。）を表す。 R^{10} は*

*一般式（1）の R^2 と同義である。 p は2～6の整数を示す。】

【0017】



【式中、 R^{11} は炭素数1～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。 R^{12} 、 R^{13} は夫々一般式（1）の R^2 と同義であって、同一又は異なっているいてもよい。 q 、 r は夫々1～5の整数を示す。但し、 $6 \geq q+r \geq 2$ である。】

【0018】本発明に係るポリブテン-1樹脂とは、ブテン-1を主要な構成成分としてなる重合体であって、具体的には、ポリブテン-1ホモポリマー、ブテン-1を主体としたブテン-1-エチレンコポリマー、ブテン-1-プロピレンコポリマー及び前記ポリブテン-1樹脂と少量の熱可塑性樹脂又はエラストマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1とのブレンドポリマー等が例示される。又、立体規則性としては、アイソタクティック及びシンジオタクティックが推奨される。

【0019】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物（例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系の他、いわゆるカミンスキー触媒も使用できる。

【0020】結晶性ポリブテン-1樹脂のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 7210(190℃、2.16kgf)）は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.01～50g/10分程度、好ましくは0.03～20g/10分程度である。

【0021】一般式（1）で示されるポリカルボン酸系アミド化合物は、一般式（1a）で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそれらの無水物と一般式（1b）で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとをアミド化反応に供することにより容易に調製することができる。

【0022】



【式中、 R^1 及び k は前記と同義である。】

【0023】



10 【式中、 R^2 は前記と同義である。】

【0024】このアミド化反応は、各種の慣用されている方法に従って行われ、典型的な方法として、次の方法が挙げられる。一般式（1）において、 R^2 と R^2 とが相互に異なる場合には、対応する2種類のモノアミンのほぼ当量混合物を使用する。

【0025】（i）上記ポリカルボン酸と上記モノアミンとを不活性溶媒中、60～200℃程度で2～10時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸1当量に対して1～10当量程度使用する。

20 【0026】本製造法において、反応時間を短縮するためには、活性化剤を用いることがより好ましい。当該活性化剤としては、五酸化リン、ポリリン酸、五酸化リン-メタンスルホン酸、亜リン酸エステル（亜リン酸トリフェニル）-ピリジン、亜リン酸エステル-金属塩（塩化リチウム等）、トリフェニルホスフィン-ヘキサクロエタン等が例示され、通常、上記ポリカルボン酸とはほぼ同じ当量程度使用される。

30 【0027】（ii）上記ポリカルボン酸のクロリドと上記モノアミンとを不活性溶媒中、0～100℃程度出1～5時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸クロリド1当量に対して1～5当量程度使用する。

【0028】（iii）上記ポリカルボン酸のエステル、特にポリアルキル（炭素数1～3）エステルと上記モノアミンとを不活性溶媒中、無触媒又は触媒存在下で0～250℃程度で3～50時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸ポリエステル1当量に対して1～20当量程度使用する。

40 【0029】当該触媒としては、通常のエステル・アミド交換反応に用いられる酸触媒、塩基触媒が挙げられるが、中でも塩基触媒が好ましい。具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム-tert-ブチラート等の金属アルコラート、ナトリウムアミド、リチウムジプロピルアミド等のアルカリ金属アミド等が例示され、通常、上記ポリカルボン酸に対して当量程度使用される。

50 【0030】上記（i）、（ii）及び（iii）法に

係る不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が例示される。

【0031】上記(i)、(ii)及び(iii)法により得られる化合物は、慣用されている単離精製方法、例えば、クロマトグラフィー、再沈殿、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0032】脂肪族ポリカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロベントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸(特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、以下「BTC」と略記する。)、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N,N',N'-三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサレンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0033】脂環族ポリカルボン酸としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸(以下「SMSD」と略記する。)、ビシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5,6,9,10-テトラカルボキシトリシクロ[6.2.2.0^{1,7}]ドデカ-2,11-ジエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8位、11位又は12位のメチル置換体)、1,2-シクロヘキサレンジアミン四酢酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、3,5,6-トリカ

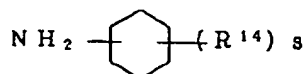
ルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2,3-ジカルボン酸)、ビシクロ[4.2.0]オクタン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、1,1'-ビシクロプロパン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、1,2-ビス(2,3-ジメチル-2,3-ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2.0^{1,3}]デカン-9-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸(以下「TDA」と略記する。))及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体)、2,3,4,5,6,7,12,13-オクタヒドロフェナントレン-3,4,5,6-テトラカルボン酸等が例示される。

【0034】芳香族ポリカルボン酸としては、p-フェニレン二酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1,8-ナフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3,3'-スルホンルジ安息香酸、4,4'-スルホンルジ安息香酸、3,3'-オキシジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、3,3'-カルボニルジ安息香酸、4,4'-カルボニルジ安息香酸、3,3'-チオジ安息香酸、4,4'-チオジ安息香酸、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4,4'-イソフタロイルジ安息香酸、4,4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4,4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3,3'-ジカルボキシル-N,N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル等が例示される。

【0035】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3ア

ミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデシルアミン、アリルアミン等が例示される。

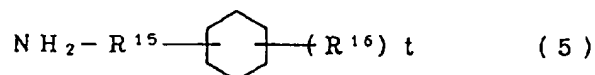
【0036】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピル*



〔式中、R¹⁴は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。sは1~5の整数を示す。〕

【0038】一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、*n*-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン等のモノ置換体、

【0039】ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン ※



〔式中、R¹⁵は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R¹⁶は一般式(4)におけるR¹⁴と同義である。tは0~5の整数を示す。〕

【0044】一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシ

*ルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロブチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化9】

(4)

※*n*-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン等のジ置換体、

【0040】トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン等のトリ置換体、

【0041】メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-*n*-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-*n*-ブトキシシクロヘキシルアミン等のアルコキシ置換体、

【0042】クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン、トリプロモシクロヘキシルアミン等のハロゲン置換体等が例示される。

【0043】

【化10】

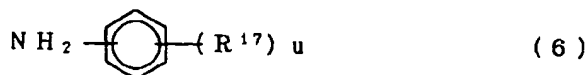
(5)

クロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

【0045】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【0046】

【化11】



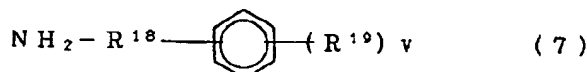
〔式中、 R^{17} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 u は1~5の整数を示す。〕

【0047】一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、アミノスチレン、ジメチルアニリン、ジエチルアニル

*リン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニシジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン、トリプロモアニリン等が例示される。

【0048】

【化12】



〔式中、 R^{18} は一般式(5)における R^{15} と同義である。 R^{19} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 v は0~5の整数を示す。〕

【0049】一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

【0050】一般式(1)で示されるアミド化合物の中でも、特に、p-フェニレン二酢酸誘導体、アジピン酸誘導体、トリメシン酸誘導体、トリカルバリル酸誘導体、DSDA誘導体、TDA誘導体、BTC誘導体、2,6-ナフタレンジカルボン酸誘導体、テレフタル酸誘導体、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸誘導体が推奨され、中でもp-フェニレン二酢酸ジアニリド、p-フェニレン二酢酸ジシクロヘキシルアミド、トリカルバリル酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)、アジピン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)、ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、ブタンテトラカルボン酸テトラベンジルアミド、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリベンジルアミド、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアニリド等の化合物が推奨される。

20 【0051】一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)で表される脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを常法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0052】

〔式中、 R^9 及び p は前記と同義である。〕

【0053】

〔式中、 R^{10} は前記と同義である。〕

【0054】このアミド化反応は、各種の慣用されている方法に従って行われ、典型的な方法として、次の方法が挙げられる。

【0055】(i') 上記ポリアミンと上記モノカルボン酸とを不活性溶媒中、60~200℃程度で2~10時間程度反応させる。モノカルボン酸は、一般にポリアミン1当量に対して1~10当量程度使用する。

40 【0056】本製造法において、反応時間を短縮するためには、前記(i)の製法で例示した活性化剤を用いることが好ましい。当該活性化剤は、通常、上記ポリアミンとはほぼ同じ当量程度使用される。

【0057】(i i') 上記ポリアミンと上記モノカルボン酸のクロリドとを不活性溶媒中、0~100℃程度出1~5時間程度反応させる。モノカルボン酸クロリドは、一般にポリアミン1当量に対して1~3当量程度使用する。

50 【0058】(i i i') 上記ポリアミンと上記モノカルボン酸のエステル(特にアルキル(炭素数1~3)エステル)とを不活性溶媒中、無触媒又は触媒存在下で0

13

～250℃程度で3～50時間程度反応させる。モノカルボン酸エステルは、一般にポリアミン1当量に対して1～20当量程度使用する。当該触媒としては、前記(iii)の製法で例示した通常のエステル・アミド交換反応に用いられる酸触媒、塩基触媒が挙げられるが、中でも塩基触媒が好ましい。

【0059】尚、一般式(2)において、R⁹とR¹⁰とが相互に異なる場合は、対応する2種類のモノカルボン酸のほぼ当量混合物(又は対応する2種類のモノカルボン酸クロリドのほぼ当量混合物又は対応する2種類のカルボン酸エステルのほぼ当量混合物)を使用する。

【0060】上記(i')、(ii')及び(iii')法に係る不活性溶媒としては、上記一般式(1)の化合物の製法(i)、(ii)及び(iii)に係る不活性溶媒と同じものが使用できる。

【0061】上記の方法により得られる化合物は、慣用されている単離精製方法、例えば、クロマトグラフィー、再沈殿、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0062】脂環族ポリアミンとしては、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2,4,6-トリアミノピリジン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4,5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0063】芳香族ポリアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレン、2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、9,10-ジアミノフェナンスレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、

14

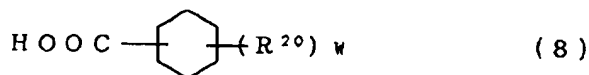
4,4'-メチレンジ-o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、4,4'-ジアミノスチルベン、3,4'-ジアミノ-2,2'-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、o-トリジンスルホン、2,7-ジアミノフルオレン、3,7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、バラローズアニリン、2,4,6-トリアミノフェノール、3,3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等が例示される。尚、芳香族ポリアミンであってもキシリレンジアミンを用いた場合には、所定の効果を得ることができないため、本発明から除外されている。

【0064】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレイン酸、ビバリン酸等が例示れる。

【0065】脂環族モノカルボン酸としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロペンタンカルボン酸、フェニルシクロペンタンカルボン酸、ブチルシクロヘキセンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0066】

【化13】



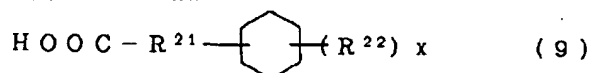
【式中、 R^{20} は一般式(4)における R^{14} と同義である。 w は1~5の整数を示す。】

【0067】一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、ブロモシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-*tert*-

* *tert*-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、メトキシシクロヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

【0068】

【化14】



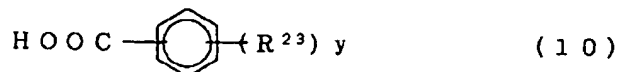
【式中、 R^{21} は一般式(5)における R^{15} と同義である。 R^{22} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 x は0~5の整数を示す。】

【0069】一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。*

※【0070】芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

【0071】

【化15】



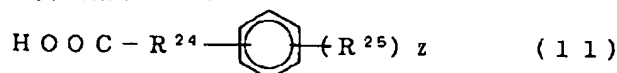
【式中、 R^{23} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 y は1~5の整数を示す。】

【0072】一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、ブチル安息香酸、*p*-*tert*-ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、

★酸、ブロモ安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-*tert*-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸等が例示される。

【0073】

【化16】



【式中、 R^{24} は一般式(9)における R^{21} と同義である。 R^{25} は一般式(8)における R^{20} と同義である。 z は0~5の整数を示す。】

【0074】一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

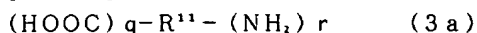
【0075】一般式(2)で示されるアミド系化合物の中でも、*p*-フェニレンジアミン誘導体、1,5-ジアミノナフタレン誘導体、4,4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル誘導体、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン誘導

体、1,4-ジアミノシクロヘキサン誘導体、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン誘導体、トリス(4-アミノフェニル)メタン誘導体、3,3'-ジアミノベンジジン誘導体、メラミン誘導体が推奨され、*N*, *N*'-ジベンゾイル-1,4-ジアミノシクロヘキサン、*N*, *N*'-ジシクロヘキサンカルボニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N*'-ジベンゾイル-1,5-ジアミノナフタレン等の化合物が最も推奨される。

【0076】一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物は、下記一般式(3a)で表される脂肪酸、脂環族若しくは芳香族のポリアミノ酸と一般式(3b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪酸、脂環族又は

芳香族のモノアミン及び一般式(3c)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸のクロリドとをアミド化反応に供することにより容易に調製することができる。

【0077】



【式中、R¹¹、q、r及びq+rは前記と同義である。】

【0078】



【式中、R¹²は前記と同義である。】

【0079】



【式中、R¹³は前記と同義である。】

【0080】当該アミド化反応は、例えば、上記式(3a)のポリアミノ酸と、そのアミノ基とほぼ同じ当量の上記モノカルボン酸クロリドとを不活性溶媒中、0~100℃程度で1~5時間程度反応させ、次いで、得られた反応生成物中のカルボキシル基に対して1~5倍当量の上記モノアミンを仕込み、好ましくは上記(i)の方法で例示した活性化剤の存在下に60~200℃程度で2~10時間程度反応させることにより行われる。当該不活性溶媒としては、前記一般式(1)の化合物の製法(i)で例示したいずれの溶媒も使用できる。

【0081】上記方法により得られる化合物は、慣用されている単離精製方法、例えば、クロマトグラフィー、再沈澱、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0082】脂肪族ポリアミノ酸としては、アミノ酢酸、α-アミノプロピオン酸、β-アミノプロピオン酸、α-アミノアクリル酸、α-アミノ酪酸、β-アミノ酪酸、γ-アミノ酪酸、α-アミノ-α-メチル酪酸、γ-アミノ-α-メチレン酪酸、α-アミノイソ酪酸、β-アミノイソ酪酸、α-アミノ-n-吉草酸、δ-アミノ-n-吉草酸、β-アミノクロトン酸、α-アミノ-β-メチル吉草酸、α-アミノイソ吉草酸、2-アミノ-4-ベンテノイック酸、α-アミノ-n-カプロン酸、6-アミノカプロン酸、α-アミノイソカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、α-アミノ-n-カブリン酸、8-アミノカブリン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、グルタミン、オルニチン、クレアチン、S-(カルボキシメチル)シスチン、アミノマロン酸等が例示される。

【0083】脂環族ポリアミノ酸としては、1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、p-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3, 5-ジアミノシクロヘキサンカル

ボン酸、1-アミノ-1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。

【0084】芳香族ポリアミノ酸としては、α-アミノフェニル酢酸、α-アミノ-β-フェニルプロピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、α-アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4, 5-ジメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、m-アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル)酪酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、o-アミノ桂皮酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ馬尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【0085】一般式(3)で表されるアミド化合物の原料であるモノアミンは、一般式(1)で表されるアミド化合物の原料であるモノアミンと同一である。又、同じく原料であるモノカルボン酸は、一般式(2)で表されるアミド化合物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

【0086】一般式(3)で示されるアミド系化合物の中でも、特に、β-アミノプロピオン酸誘導体、8-アミノカブリン酸誘導体、アスパラギン酸誘導体、グルタミン酸誘導体、p-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸誘導体、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸誘導体、3, 5-ジアミノシクロヘキサンカルボン酸誘導体、p-アミノ安息香酸誘導体、5-アミノ-1-ナフトエ酸誘導体、p-アミノフェニル酢酸誘導体、3, 5-ジアミノ安息香酸誘導体、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン誘導体等が推奨される。

【0087】当該アミド系化合物は、ポリブテン-1樹脂の調製時に配合してもよいし、別途調製した樹脂に添

加混合してもよい。

【0088】本発明に係るアミド系化合物の適用量は、ポリブテン-1樹脂100重量部に對し、0.001~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部である。0.001重量部未満では結晶転移促進効果が認められず、10重量部を越えて含有しても効果上の優位差が認められない。

【0089】更に、本発明に係るポリブテン-1樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン樹脂改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で併用することができる。

【0090】かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器放送等に関する自主規制基準、第3版」（1988年9月）「ポリブテン-1」の項に記載されている添加剤、例えば、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、発泡剤、発泡助剤、可塑剤、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、中和剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、難燃剤、分散剤、加工助剤等の各種添加剤が例示される。

【0091】より具体的には、エポキシ化大豆油等のエポキシ化合物、トリス（ミックスド、モノ及びジノニルフェニル）フォスファイト等の燐化合物、3,3'-チオジプロピオン酸ジアルキル（炭素数12~18）等の硫黄化合物、ブチル化ヒドロキシトルエン、n-オクタデシル-β-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）プロピオネート、トコフェノール、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-（3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等のフェノール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物、垂リン酸エステル系化合物、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸（炭素数6~22）エステル、ポリオキシエチレン（4~50モル）アルキル（炭素数7以上）フェニルエーテル、N,Nビス（2-ヒドロキシエチル）脂肪酸（炭素数8~18）アミン等の非イオン界面活性剤、流動パラフィン、水素添加ポリブテン等の脂肪酸炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪酸又はリシノール酸の金属（Al, Ca, Mg, Zn）塩、トリグリセリド、アセチル化モノグリセリド、ワックス、エチレンビス脂肪酸（炭素数16,18）アミド、高級脂肪酸（炭素数8~22）アミド、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン油、

酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄、酸化亜鉛等の酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、アルミノ珪酸塩（Ca）、珪酸アルミニウムカルシウム等の珪酸塩、クレイ、珪藻土、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、ゼオライト、バーライト、ガラス繊維、チタニエロー、コバルトブルー、群青、マイカ等の色材、アルミニウム等の金属、硫化亜鉛等の硫化物、ナイロン、テレフタル酸トリメチルヘキサメチレンジアミン縮合物、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリマーが例示される。

【0092】かくして得られるポリブテン-1樹脂組成物は、成形後におけるF-11からF-1への結晶転移の速度が速く、更に、成形直後のF-1の生成量が多く、優れた成形加工性を示す。

【0093】本発明のポリブテン-1樹脂組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置（ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、バンバリミキサー等）を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で熔融混練して製造される。得られた樹脂組成物は、パイプ、フィルム、シート、カップ類、ボトル、日用雑貨品、自動車部品、コンテナ類、家電部品、不織布等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品に応じて射出成形、押出成形、中空成形及び圧縮成形等の各種方法によって成形される。

【0094】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0095】実施例1~36

市販のアイソタクティックポリブテン-1樹脂（MF R:0.2g/10分）100重量部に所定のアミド系化合物を所定量を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、230℃に設定された20mmφの一軸押出機で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを200℃、5分間、100kq/cm²の条件でプレス成形し、50℃に設定した結晶化用プレス機で5分間結晶化し、厚み0.2mmのシートを作成した。

【0096】次に、ポリブテン-1樹脂プレスシート約5mgをDSCにより200℃で10分間熔融した後、20℃/分の速度で冷却したときの結晶化温度（T_c）を測定した。それらの結果を第1表に示す。

【0097】比較例1

実施例1で用いたポリブテン-1樹脂自体の結晶化温度を実施例1と同様にして測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0098】

【表1】

第 1 表

添加剤の種類		添加量 (%)	Tc (℃)
実施例	1 トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.5	87
	2 トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.25	88
	3 トリメシン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.1	84
	4 トリメシン酸トリアンシルアミド	0.5	85
	5 トリメシン酸トリアンシルアミド	0.25	84
	6 トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	0.5	82
	7 トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	0.5	81
	8 トリメシン酸トリス(3,5-ジメチルアニリド)	0.5	80
	9 BTCテトラシクロヘキシルアミド	0.5	82
	10 BTCテトラシクロヘキシルアミド	0.25	81
	11 BTCテトラヘンシルアミド	0.5	80
	12 BTCテトラ(4-メチルアニリド)	0.5	79
	13 BTCテトラ(n-ヘキシルアミド)	0.5	76
	14 1,4-シクロヘキサンジカルボキシ酸ジアニリド	0.5	84
	15 1,4-シクロヘキサンジカルボキシ酸ジアニリド	0.25	83
	16 1,4-シクロヘキサンジカルボキシ酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)	0.5	77
	17 p-フェニレン二酢酸ジアニリド	0.5	80
	18 p-フェニレン二酢酸ジシクロヘキシルアミド	0.5	78
	19 トリカルリル酸トリシクロヘキシルアミド	0.5	78
	20 アジピン酸ジシクロヘキシルアミド	0.5	78
	21 アジピン酸ビス(4-メチルアニリド)	0.5	77
	22 アジピン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)	0.5	74
	23 2,6-ナフタレンジカルボキシ酸ジシクロヘキシルアミド	0.5	78
	24 テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド	0.5	76
	25 テレフタル酸ジアニリド	0.5	75
	26 N,N'-ジヘンシル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.5	84
	27 N,N'-ジヘンシル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.25	83
	28 N,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.5	80
	29 N,N'-ビス(p-メチルヘンシル)-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.5	80
	30 N,N'-ジヘンシル-1,5-ジアミノナフタレン	0.5	81
	31 N,N'-ジシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン	0.5	81
	32 N,N'-ジヘンシル-p-フェニレンジアミン	0.5	78
	33 N,N'-ジヘンシル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.5	77
	34 N,N'-ビス(n-ヘプタノイル)-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.5	77
	35 N,N'-ジヘンシル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	0.5	78
	36 p-(N-ブチルカルボニル)安息香酸ブチルアミド	0.5	75
比較例	1 なし	0	48

【0099】実施例37～46

実施例1と同様に所定のアミド系化合物を配合したプレスシートを作製し、成形直後及び室温下に保持したポリブテン-1樹脂プレスシート約5mgを10時間毎に打ち抜き、DSCの試料ホルダーにセットし、窒素雰囲気下で、10℃/分で昇温し、示差熱分析を行った。この時得られるDSCサーモグラムのF-I (融解ピーク温度: 111～116℃) の面積 (以下「S2」と略記する。) とF-I (融解ピーク温度: 122～128℃) の融解ピークの面積 (以下「S1」と略記する。) を求めた。第2表に全ピーク面積に占めるF-Iピークの面積比率 (〔S1/(S1+S2)〕×100 (%))、以下「Z」と略記する。) の時間経過を示す。

【0100】比較例2

実施例37で用いたポリブテン-1樹脂自体のZの時間経過を実施例37と同様にして測定した。得られた結果を第2表に示す。このとき転移が完了するまでに要した時間は130時間であった。

【0101】

【表2】

実施例	添加剤の種類	添加量 (%)	Z (%)									
			0h	10h	20h	30h	40h	50h	60h	70h		
37	トリメチン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.5	37	56	75	91	100	—	—	—		
32	トリメチン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.25	36	56	74	90	100	—	—	—		
39	トリメチン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.1	34	52	70	86	94	100	—	—		
40	トリメチン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.5	37	55	74	90	100	—	—	—		
41	トリメチン酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.25	36	55	73	89	100	—	—	—		
42	1,4-ジシクロヘキサンジカルボキシル酸ジアニリド	0.5	36	55	74	89	100	—	—	—		
43	BTCTラジシクロヘキシルアミド	0.5	33	46	63	78	85	95	100	—		
44	N,N'-ジ(ヘキシル)-1,4-ジ(アミノ)シクロヘキサン	0.5	34	51	70	85	93	100	—	—		
45	N,N'-ビス(2-メチルシクロヘキシル)-1,4-ジ(アミノ)シクロヘキサン	0.5	33	43	59	70	78	85	93	100		
46	N,N'-ジ(ヘキシル)-1,5-ジ(アミノ)ヘプタリン	0.5	32	42	55	65	73	83	92	100		
比較例	なし	0	20	27	33	40	50	61	69	76		

*【0102】実施例47～55

市販のアイソタクティックポリブテン-1樹脂(MFR: 0.05g/10分)100重量部に所定のアミド系化合物を0.25重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、230℃に設定された20mmφの一軸押出機で熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを200℃、5分間、100kg/cm²の条件でプレス成形し、通水冷却用プレス機で2分間結晶化し、厚み0.2mmのシートを作成した。

- 10 【0103】次に、ポリブテン-1樹脂プレスシート約5mgをDSCにより200℃で10分間熔融した後、20℃/分の速度で冷却したときの結晶化温度(Tc)を測定した。それらの結果を第3表に示す。

【0104】比較例3

実施例47で用いたポリブテン-1樹脂自体の結晶化温度を実施例47と同様にして測定した。得られた結果を第3表に示す。

【0105】

【表3】

*

第3表

実施例	添加剤の種類	添加量 (%)	Tc (℃)
47	P-フェニレン二酢酸ジアニリド	0.25	82
48	トリメチン酸トリシクロヘキシルアミド	0.25	82
49	BTCTラジシクロヘキシルアミド	0.25	78
50	トリカルバリル酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.25	75
51	アジピン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)	0.25	79
52	P-フェニレン二酢酸ジシクロヘキシルアミド	0.25	78
53	N,N'-ジ(ヘキシル)-1,4-ジ(アミノ)シクロヘキサン	0.25	82
54	N,N'-ジ(シクロヘキサンカルボニル)-P-フェニレンジ(アミノ)	0.25	80
55	P-(N-ブチルカルボニルアミノ)安息香酸ブチルアミド	0.25	76
比較例	なし	0	70

レスシートを作製し、成形直後及び室温下に保持したポリブテン-1樹脂プレスシート約5mgを10時間毎に打ち抜き、DSCの試料ホルダーにセットし、窒素雰囲気下で、10℃/分で昇温し、示差熱分析を行った。この時得られるDSCサーモグラムのF-I Iの面積(S2)とF-Iの面積(S1)を求めた。第4表に全ピーク面積に占めるF-Iピークの面積比率(Z)の時間経過を示す。

＊【0107】比較例4

実施例56で用いたポリブテン-1樹脂自体のZの時間経過を実施例56と同様にして測定した。得られた結果を第4表に示す。このとき転移が完了するまでに要した時間は80時間であった。

【0108】

【表4】

＊

第4表

	添加剤の種類	添加量 (%)	Z (%)						
			0h	10h	20h	30h	40h	50h	
実施例 56	p-フェニレン二酢酸ジアニリド	0.25	29	62	100	—	—	—	
57	トリカルバミル酸トリス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	0.25	45	69	88	100	—	—	
58	ジヒン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)	0.25	30	60	91	100	—	—	
59	BTCテトラシクロヘキシルアミド	0.25	52	71	89	100	—	—	
60	トリメチン酸トリシクロヘキシルアミド	0.25	30	64	100	—	—	—	
61	N,N'-ジヘンソイル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	0.25	28	54	73	94	100	—	
比較例 4	なし	0	21	36	48	62	72	88	

【0109】

※きく、且つ成形直後のF-I生成量が多く、成形加工性

【発明の効果】本発明に係るアミド系化合物を配合することにより、F-I IからF-Iへの結晶転移速度が大※20

が大幅に改善されたポリブテン-1樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 北川 宏

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新
日本理化学株式会社内